

유기첨가제가 MOD-TFA법으로 제조된 YBCO에 미치는 영향

김영국, 유재무, 고재웅, 허순영
한국기계연구원 재료연구부

Effects of organic additives on YBCO coated conductor prepared by MOD-TFA method

Y.K. Kim, J.M. Yoo, J.W. Ko, S.Y. HCH

Dept. of Materials Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials(KIMM),
66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam, 641-010

voice21@kmail.kimm.re.kr

Abstract - Effects of organic additives on YBCO coated conductor prepared by MOD-TFA method were investigated. YBCO thin films were deposited on (100)-oriented single crystalline LaAlO₃ substrates by conventional MOD-TFA process. The microstructures of YBCO thin films show labyrinth-like patterns. The origin of this microstructure was delineated by compositional inhomogeneity during the pyrolysis process of MOD process and it was shown that organic additives changes the microstructure and texture development of grown YBCO films.

1. 서 론

고온 초전도 선재 중 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 YBCO coated conductor(CC)는 자장 하에서도 임계전류밀도의 열화가 적은 YBCO-계 초전도체를 이축배향성 금속기판위에 성장시킨 형태의 선재이다[1].

미세구조가 우수하고 이축배향도가 높은 YBCO초전도층을 제조하기 위하여 PLD, evaporation, sputtering 등 다양한 방법이 시도되고 있으며 이를 통하여 결정성이 우수한 초전도층을 제조할 수 있다[2]. 그러나 이들 방법은 고진공 공정이므로 고가의 진공 장비를 필요로 하며 장선재화를 위해서는 많은 문제점을 극복하여야 한다.

한편, 고진공공정을 사용하지 않고 전구 용액의 dip coating을 통하여 전류 수송특성이 우수한 YBCO 초전도층을 제조할 수 있는 MOD-TFA법이 개발되어 현재 장선화 공정이 활발히 연구되고 있다[2,3]. MOD-TFA법은 금속 아세테이트와 Trifluoroacetic acid (TFA)로 구성된 전구체 용액으로부터 dip coating 및 후열처리 공정을 통하여 YBCO 초전도층을 제조하는 방법이다. 따라서 공정이 간단하며, 상압하에서 전 공정이 이루어지므로 초전도 선재의 장선화에 있어서도 상당한 장점을 나타내고 있다.

최근 AMSC사에서는 MOD-TFA법을 이용하여 7.5m급 장선재에서 $I_c=127A/cm-w$ 를 나타내는 YBCO coated conductor가 제조되었다[4]. 이에 따라 MOD-TFA 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

균열, 기공, 제2상 등 초전도층의 미세 구조에 포함된 결함들은 전류수송 특성을 저하시키는 역할을 한다. 또한 MOD-TFA 공정 중에서 구리가 금속염의 형태로 일부 침전하여 최종적으로 다량의 CuO를 형성하여 YBCO층 내의 조성 불균일을 일으키는 경우도 보고되고 있다[5]. 이러한 조성 불균일의 발생을 억제하기 위해 전구체의 조성을 변화시키는 등의 노력이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 MOD-TFA 공정으로 제조된 YBCO 초전도층의 미세구조를 향상시키고, 조성 불균일을 억제하기 위하여 전구체 용액 내에 각종 유기 첨가제를 도입하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

일반적인 MOD-TFA용 용액 제조 공정에 따라 금속 아세테이트와 TFA를 이용하여 전구체 용액을 제조하였다. 이때 유기 첨가제로서 Diethanolamine(DEA), Dimethylformamide (DMF) 및 Polyethylene glycol (PEG)을 첨가하였다. 최종적으로 Methanol을 이용하여 용액을 희석하였다.

LaAlO₃ 단결정은 isopropanol과 acetone으로 탈지한 후 산소분위기에서 열처리하여 사용하였다. Dip coating법으로 LaAlO₃ 단결정 기판 위에 유기금속 박막을 제조한 후 hot plate위에서 건조하였으며, 이들 공정을 3회 반복하여 코팅하였다. 이후 최적화된 온도 및 분위기에서 열처리를 거쳐서 최종적으로 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 제조하였다.

생성된 YBCO 박막은 XRD, SEM/EDS 등으로 결정배향성 및 미세구조를 관찰하였다.

2.2 결과 및 고찰

Fig. 1은 MOD-TFA법으로 제조된 YBCO 박막의 X선 회절 결과이다. 이때 박막 제조 공정에서 유기 첨가제는 사용되지 않았다. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 존재를 나타내는 회절peak들이 지배적으로 나타나고 있으며, CuO 등의 제 2상도 일부 관찰되고 있다. YBCO의 경우 (00l) 이외의 off-axis를 나타내는 peak들은 관찰되지 않으므로, c-축 배향성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다.

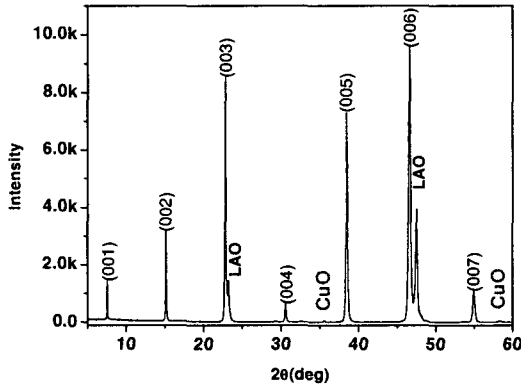


Fig. 1. A 2 θ - θ scan profile of YBCO thin film prepared by MOD-TFA method without additives

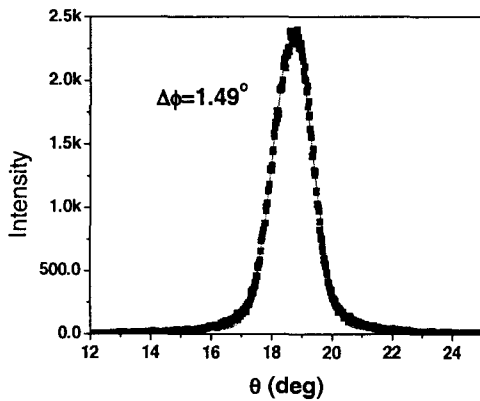


Fig. 2. θ -rocking curve of YBCO thin film prepared without additives

Fig. 2에는 c-축 방향 배향성을 정량적으로 표시해 주는 θ -rocking curve를 나타내었다. 이때 FWHM은 대략 $\Delta\theta=1.49^\circ$ 로서 c-축 방향의 배향성이 잘 발달되어 있다는 것을 알 수 있다.

한편 YBCO의 경우 고풍성 초전도층을 제조하기 위해서는 a,b-축 방향의 배향성이 중요한 parameter이므로 YBCO (103)에 대한 극점도 및 ϕ -scan을 이용하여 YBCO의 in-plane orientation을 분석하였다.

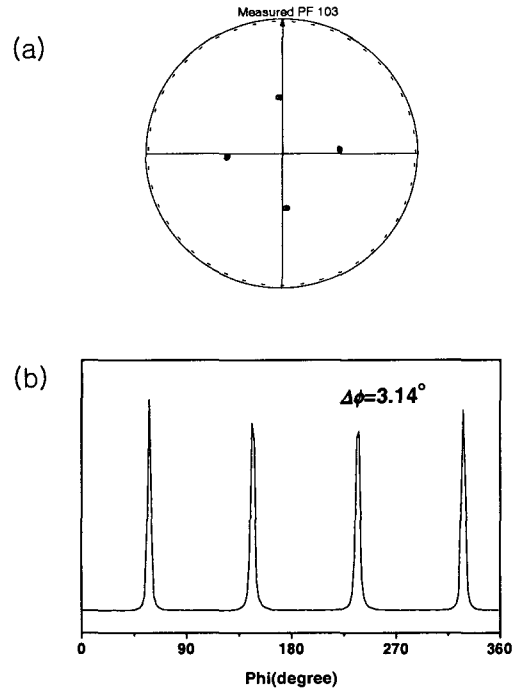


Fig. 3. (a) (103) pole figure and (b) ϕ -scan at $x=54.7^\circ$ for YBCO thin film prepared without additives

Fig. 3에는 YBCO 박막에 대한 YBCO (103)에 대한 극점도 및 ϕ -scan을 나타내었다. (103) 극점도는 ϕ 각 방향으로 90° 간격으로 떨어져 있는 4개의 점으로 이루어져 있으며, ϕ -scan 역시 4개의 peak로만 이루어져 있다. 또한 ϕ -scan에서 각각의 peak에 대한 평균 FWHM은 대략 $\Delta\phi=3.41^\circ$ 였다. 따라서 제조된 YBCO 박막은 a,b- 방향으로 매우 우수한 배향성을 지니고 있다는 것을 알 수 있다.

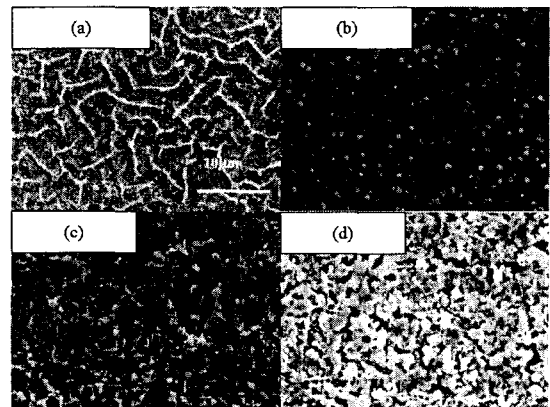


Fig. 4. Surface morphology of grown YBCO films prepared with various additives. (a) none, (b) DEA, (c) DMF, and (d) PEG

그러나 성장된 박막의 표면은 미로 같은 무늬를 포함한 미세구조로 이루어져 있으며, a-축 성장 결정을 나타내는 침상 결정이 다량 존재한다(Fig. 4(a)). SEM/EDS 결과 Cu-rich

phase인 것을 알 수 있었으며, Fig. 1의 X-선 회절 결과를 고려해 보면 미로 같은 무늬를 나타내는 것은 CuO라는 것을 알 수 있다. 이와 같이 표면에 다량 석출되어 있는 CuO는 박막 제조시 용매가 증발할 때 Cu-phase가 먼저 침전하기 때문으로 생각된다. 또한 내부에는 다량의 침상 결정이 포함되어 있다. Fig. 4(b-d)에는 첨가제를 사용하여 제조한 YBCO 박막의 미세구조를 나타내었다. DEA를 첨가제로 사용하였을 경우에는 CuO에 의한 미로 형태의 미세구조가 사라지고 또한 a-축 배향을 나타내는 침상결정도 존재하지 않는다. 다만 표면에 소량의 점 형태의 제2상이 존재한다. DEA를 첨가한 경우 박막의 표면은 c-축으로 배향된 기지(matrix)와 구형의 제2상으로 이루어져 있는 것을 알 수 있다.

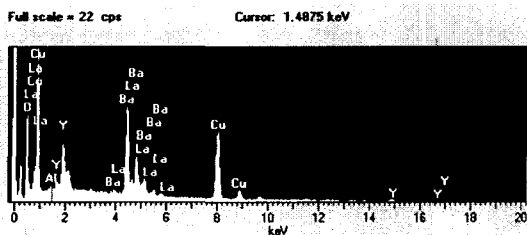


Fig. 5. EDS of 2nd phase on YBCO thin film prepared by solution with DEA.

EDS 분석 결과 제2상은 CuO라는 것을 알 수 있었다(Fig. 5). DEA의 경우 금속 이온에 대한 chelating agent로 작용하므로 MOD 공정에서 발생하는 Cu-phase의 침전을 억제하는 효과를 가지고 있는 것으로 예상된다. 이에 따라 첨가제 없이 제조된 YBCO 박막에 비하여 미세구조가 향상되었다고 볼 수 있다. 그러나 본 연구에서 첨가한 분량은 용액에 대하여 매우 소량이었으므로 제2상의 발생을 완전히 억제하지 못한 것으로 생각된다. 따라서 첨가량을 증가시켜 YBCO 박막의 미세구조를 향상시키려는 연구가 진행되고 있다.

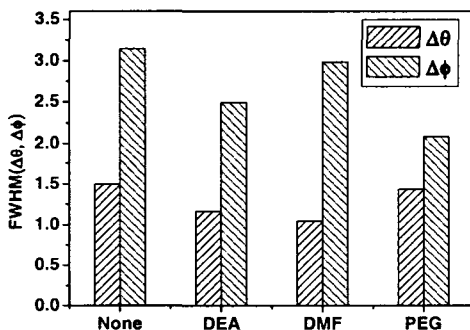


Fig. 6. Biaxial textures of YBCO thin films prepared with or without organic additives

한편 DMF 및 PEG를 첨가한 경우 DEA를 첨

가한 경우에 비하여 기공 등이 다량 존재하며 제2상의 경우 약간 억제되는 것으로 나타났다. 그러나 내부에 a-축으로 성장된 YBCO를 나타내는 침상의 결정이 관찰되고 있다. 따라서 DMF 및 PEG를 첨가하여 제조된 YBCO의 경우 첨가에 따른 미세조직 향상 효과가 크지 않은 것으로 보인다.

Fig. 6은 첨가제에 따른 YBCO 박막의 이축배향성을 나타내었다. 첨가제를 사용한 경우 첨가제를 사용하지 않았을 때 보다 배향성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 특히 DEA 또는 DMF를 사용하여 제조한 YBCO 박막이 우수한 c-축배향성을 나타내며, a,b-축 배향성에 있어서는 PEG를 사용하여 제조된 YBCO 박막의 경우 첨가제가 사용되지 않은 경우에 비하여 1°정도 낮은 $\Delta\phi$ 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 따라서 유기 첨가제를 사용하여 YBCO 박막의 배향성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

3. 결론

본 연구의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 통상적인 MOD-TFA법을 이용하여 제조된 YBCO 박막의 표면에서 CuO 등의 제2상에 의한 미로 형태의 미세구조가 관찰되었다.
2. 소량의 유기 첨가제를 이용하여 YBCO 박막의 미세구조와 이축배향성을 개선시킬 수 있었다.

Acknowledgments

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

[참고 문헌]

- [1] A. Sheth, H. Schmidt, and V. Lasrado, Appl. Supercond., 6, 855 (1998).
- [2] P.C. McIntyre, M.J. Cima, J.A. Smith, Jr., R. B. Hallock, M.P. Siegel, and J.M. Philips, J. Appl. Phys., 71, 1868 (1992).
- [3] P.C. McIntyre, M.J. Cima, J. Mater. Res. 9, 2778 (1994).
- [4] D.T. Verebelyi, U. Schoop, C. Thieme, X. Li, W. Zhang, T. Kodenkandath, A. P. Malozemoff, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, Supercond. Sci. and Tech. 16, L19 (2003).
- [5] J.T. Dawley, P.G. Clem, M.P. Siegal, D.R. Tallant and D.L. Overmyer, J. Mater. Res., 17, 1900 (2002).